

(19)日本国特許庁（J P）(12)公開特許公報（A）(11)特許出願公開番号  
特開平7-82510  
(43)公開日 平成7年(1995)3月28日

(51)Int.Cl.\*  
C 0 9 D 5/00  
7/12  
G 0 2 B 1/11  
識別記号  
P P Q  
P S K  
庁内整理番号  
7724-2K  
F I  
G 0 2 B 1/ 10  
A  
技術表示箇所  
審査請求 未請求 請求項の数8 F D （全 6 頁）

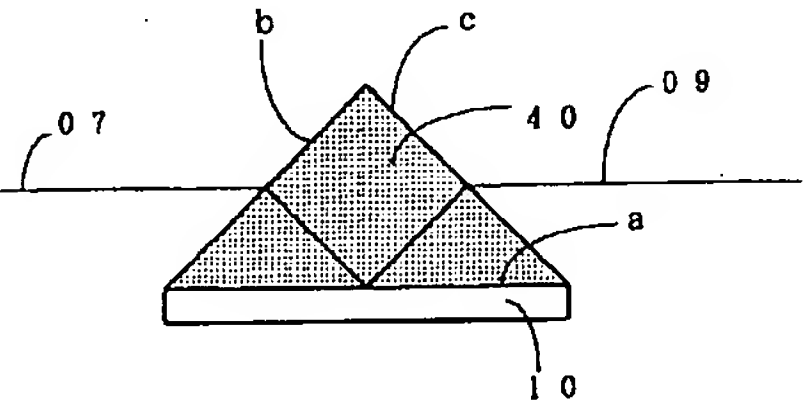
(21)出願番号 特願平5-186984  
(22)出願日 平成5年(1993)6月30日  
(71)出願人 000113263  
ホーヤ株式会社  
東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
(72)発明者 松本 研二  
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内  
(72)発明者 高和 宏行  
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内  
(72)発明者 加藤 泰子  
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内  
(74)代理人 弁理士 塩澤 寿夫

(54)【発明の名称】 光学部材の内面反射防止用塗料及び光学部材

(57)【要約】

【目的】 内面反射防止膜と光学部材との境界面での全反射が少なく、かつ光学部材の洗浄に用いるイソプロピルアルコールにも充分耐性のある内面反射防止用塗料及び内面反射防止膜を有する光学部材の提供。

【構成】 粒子径が0.1μm以下であり、かつ屈折率が1.5以上である黒色無機微粒子を含有する光学部材の内面反射防止用塗料。粒子径が0.1μm以下であり、かつ屈折率が1.5以上である非黒色無機微粒子と黒色顔料とを含有する光学部材の内面反射防止用塗料。内面反射防止膜を有する光学部材であって、前記内面反射防止膜は、粒子径が0.1μm以下であり、かつ屈折率が1.5以上である黒色無機微粒子を含有するか、または粒子径が0.1μm以下であり、かつ屈折率が1.5以上である非黒色無機微粒子と黒色顔料とを含有し、かつ前記内面反射防止膜の屈折率が、前記光学部材の屈折率と0.1以下の差である光学部材。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子径が0.1 $\mu$ m以下であり、かつ屈折率が1.5以上である黒色無機微粒子を含有することを特徴とする光学部材の内面反射防止用塗料。

【請求項2】 黒色無機微粒子の屈折率が1.7以上である請求項1記載の塗料。

【請求項3】 塗料中に黒色無機微粒子を、前記塗料が適用される光学部材の屈折率との差が0.1以下になる量に含有させた請求項1又は2記載の塗料。

【請求項4】 粒子径が0.1 $\mu$ m以下であり、かつ屈折率が1.5以上である非黒色無機微粒子と黒色顔料とを含有することを特徴とする光学部材の内面反射防止用塗料。

【請求項5】 非黒色無機微粒子の屈折率が1.7以上である請求項4記載の塗料。

【請求項6】 塗料中に非黒色無機微粒子を、該塗料が適用される光学部材の屈折率との差が0.1以下になる量に含有させた請求項4又は5記載の塗料。

【請求項7】 塗料中に黒色顔料を、該塗料の光学濃度が1以上になるように含有させた請求項4～6のいずれか1項記載の塗料。

【請求項8】 内面反射防止膜を有する光学部材であって、前記内面反射防止膜は粒子径が0.1 $\mu$ m以下であり、かつ屈折率が1.5以上である黒色無機微粒子を含有するか、又は粒子径が0.1 $\mu$ m以下であり、かつ屈折率が1.5以上である非黒色無機微粒子と黒色顔料とを含有し、かつ前記内面反射防止膜の屈折率が、前記光学部材の屈折率と0.1以下の差であることを特徴とする光学部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光学部材の内面反射防止用塗料及び、該内面反射防止用塗料を用いて形成した内面反射防止膜を有する光学部材に関する。さらに詳しくは、本発明は、レンズ、プリズム等の光学部材のフレア、ゴースト等の発生を防止するため、光学部材の光を透過しない側面に塗布する内面反射防止用塗料及び内面反射防止膜を有する光学部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般にカメラや顕微鏡等の光学機器に使用されるレンズやプリズム等の光学部材は、光学部材への入射光が光学部材側面により内面反射し、フレア、ゴースト等を発生させ、光学機器の光学特性を低下させている。この内面反射を防止するため、光学部材側面に黒色の内面反射防止用塗料を塗布して、内面反射防止膜を形成することが知られている。この黒色の内面反射防止用塗料には、カーボンブラックをビヒクルに分散した黒色塗料が一般に使用されている。

【0003】図1は、光学部材の内面反射に関する説明図である。図1において、光学部材20への入射光01

は、内面反射防止膜10との境界面で全反射光03と屈折光05になり、屈折光05は黒色の内面反射防止膜10に吸収される。

【0004】光学部材の屈折率が1.5程度の場合は、前記のようなカーボンブラックを用いた黒色の内面反射防止用塗料は内面反射を有効に防止できる。しかし、光学部材の屈折率が1.7以上と高くなると、内面反射防止効果は著しく低下する。これは、内面反射防止膜と光学部材との屈折率差が大きくなり、内面反射防止膜と光学部材との境界面での全反射が増大するためである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年、光学部材として用いられている大半の材料の屈折率は、1.45から1.85の範囲にある。また、一部の用途では、屈折率が1.85以上の光学部材も使用されている。それに対して、内面反射防止用塗料に使用されるビヒクルの多くは、屈折率が1.45から1.60の範囲にある。その結果、このような比較的低い屈折率のビヒクルを用いた黒色塗料では、高屈折率の光学部材の内面反射を有効に防止することはできなかった。即ち、カーボンブラックを主顔料とした黒色塗料では、カーボンブラックの屈折率が低く内面反射防止膜と光学部材との境界面での全反射光を減少できなかった。

【0006】そこで、高屈折率光学部材に使用可能な内面反射防止用塗料が提案されている。例えば、特開昭57-8264号公報には、四三酸化鉄、三二酸化鉄、二酸化マンガン等の金属酸化物をスチレン化メラミン樹脂とアクリル樹脂からなるビヒクルに混合した内面反射防止用塗料を開示している。ここで用いられている四三酸化鉄、三二酸化鉄、二酸化マンガン等の黒色金属酸化物は比較的高い屈折率を有する。

【0007】しかし、特開昭57-8264号公報に記載の内面反射防止用塗料のように、単に黒色金属酸化物の屈折率を高くしただけでは、この塗料を用いて形成した内面反射防止膜と光学部材との境界面での全反射を有効に減少させることはできなかった。これは以下のような理由による。内面反射防止膜と光学部材との境界面での全反射を詳細に検討すると、全反射光となる光は、一度内面反射防止用塗料層にもれ出し（しみ出し）、再び光学部材中に戻り全反射光となる。このもれ出し光の深さは約1/4波長である。このもれ出し光の深さにおいて、内面反射防止膜の屈折率と光学部材の屈折率差を少なくすることが全反射光を少なくするのに有効である。

【0008】しかし、特開昭57-8264号公報に記載の内面反射防止膜では、もれ出し光の深さに対し黒色金属酸化物の粒子径が大きい過ぎるため、内面反射防止膜と光学部材との境界面での全反射を減少させることができなかった。この状態を模式的に図2に示す。図2において、金属酸化物微粒子30は、しみ出し深さmに対し大きく、しみ出し深さmの領域では、金属酸化物30

が有効に存在しない。このため、内面反射防止膜と光学部材との境界面のしみ出し深さ $m$ の領域では、ビヒクルが多く存在するため、内面反射防止膜と光学部材との境界面での全反射光を減少できない。

【0009】それに対して、特公昭55-34837公報には、コールタールを不飽和脂肪酸の重金属塩の重合体からなるビヒクルに混合し塗料化した内面反射防止用塗料が開示されている。この内面反射防止用塗料は、もれ出し光の深さにおいて屈折率が高く、全反射を防止するのに有効である。しかし、コールタールを用いているため、光学部材の密着性が不十分であり、かつ光学部材の洗浄に用いるイソプロピルアルコール等の有機溶剤に溶解し、内面反射防止膜としての役目を維持できないという問題があった。

【0010】そこで、本発明の目的は、内面反射防止膜と光学部材との境界面での全反射が少なく、かつ光学部材の洗浄に用いるイソプロピルアルコール等の有機溶剤にも充分耐性のある内面反射防止膜を形成できる内面反射防止用塗料を提供することにある。

【0011】さらに本発明は、内面反射防止膜と光学部材との境界面での全反射が少なく、かつ光学部材の洗浄に用いるイソプロピルアルコール等の有機溶剤にも充分耐性のある内面反射防止膜を有する光学部材を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、かつ屈折率が $1.5$ 以上である黒色無機微粒子を含有することを特徴とする光学部材の内面反射防止用塗料に関する。

【0013】さらに本発明は、粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、かつ屈折率が $1.5$ 以上である非黒色無機微粒子と黒色顔料とを含有することを特徴とする光学部材の内面反射防止用塗料に関する。

【0014】また、本発明は、内面反射防止膜を有する光学部材であって、前記内面反射防止膜は粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、かつ屈折率が $1.5$ 以上である黒色無機微粒子を含有するか、又は粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、かつ屈折率が $1.5$ 以上である非黒色無機微粒子と黒色顔料とを含有し、かつ前記内面反射防止膜の屈折率が、前記光学部材の屈折率と $0.1$ 以下の差であることを特徴とする光学部材に関する。

【0015】本発明の第1の態様の塗料は、粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、かつ屈折率が $1.5$ 以上である黒色無機微粒子を含有する。また、本発明の第2の態様の塗料は、粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、かつ屈折率が $1.5$ 以上である非黒色無機微粒子を含有する。本発明で用いる無機微粒子の粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下である理由は以下のとおりである。波長 $400\text{nm}$ から $700\text{nm}$ の可視光のもれ出し光の深さは $0.1$ から $0.18\mu\text{m}$ 程度である。本発明者らは、このもれ出し光の深さ

以下の粒子径を有する無機微粒子を用いることにより、内面反射防止膜と光学部材との境界面での全反射を減少させることができることを見出した。尚、無機微粒子の粒子径の下限には特に制限はない。しかし、実用的な観点からは、無機微粒子の粒子径の下限は $0.01\mu\text{m}$ 程度である。

【0016】さらに、本発明では、屈折率が $1.5$ 以上、好ましくは $1.7$ 以上、より好ましくは $1.9$ 以上の高屈折率の無機微粒子を用いる。無機微粒子は、イソプロピルアルコール等の有機溶剤に充分耐性があるため、本発明の塗料を用いて形成した内面反射防止膜は光学部材の洗浄に用いるイソプロピルアルコール等の有機溶剤にも充分耐性がある。

【0017】屈折率が $1.5$ 以上である黒色無機微粒子としては、例えば、金属ニッケル微粒子（屈折率 $3.3$ ）、金属鉄微粒子（屈折率 $3.2$ ）、炭化シリコン（屈折率 $2.65$ ）、窒化シリコン（屈折率 $2.2$ ）、チタンブラック（屈折率 $2.7$ 前後）を挙げることができる。また、これらの無機微粒子の2種以上の混合物を用いることもできる。特に、チタンブラックは屈折率が $2.7$ 前後と高く、かつチタンブラックの黒色のため、内面反射防止膜と光学部材との境界面での全反射が極めて少なくなり、優れた内面反射防止用塗料が得られる。

【0017】屈折率が $1.5$ 以上である非黒色無機微粒子としては、例えば、硫酸バリウム微粒子（屈折率 $1.62$ から $1.64$ ）、炭酸バリウム微粒子（屈折率 $1.53$ から $1.67$ ）、炭酸カルシウム微粒子（屈折率 $1.51$ から $1.64$ ）、水酸化アルミニウム微粒子（屈折率 $1.51$ から $1.56$ ）、クレー（屈折率 $1.56$ ）、バリウム黄（ $\text{BaCrO}_4$ 、屈折率 $1.62$ から $1.64$ ）、酸化アルミニウム微粒子（屈折率 $1.76$ ）、酸化亜鉛微粒子（屈折率 $2.0$ ）酸化チタン微粒子（屈折率 $2.5$ から $2.9$ ）、硫化亜鉛微粒子（屈折率 $2.37$ ）、チタン酸鉛微粒子（屈折率 $2.7$ ）、酸化ジルコニウム微粒子（屈折率 $2.4$ ）、ベンガラ微粒子（屈折率 $2.78$ から $3.01$ ）、硫化カドミウム微粒子（屈折率 $2.35$ から $2.48$ ）、チタンイエロー（屈折率 $2.6$ から $2.9$ ）、ストロンチウム黄（ $\text{SrCrO}_4$ 、屈折率 $1.9$ ）、酸化クロム（屈折率 $2.5$ ）、コバルト青（ $\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 、屈折率 $1.7$ ）、コバルト紫〔 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 、屈折率 $1.67$ から $1.79$ 〕、マンガン紫〔 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、屈折率 $1.67$ から $1.72$ 〕等の無機顔料を挙げることができる。また、これらの無機微粒子の2種以上の混合物を用いることもできる。

【0018】非黒色無機微粒子と共存させる黒色顔料としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト等を例示できる。また、黒色顔料として、前記の屈折率 $1.5$ 以上の黒色無機微粒子を用いることもできる。内面反射防止用塗料の黒色度は用途により異な

り、従って、黒色顔料の添加量も、用途により変化させることができる。但し、一般に非黒色無機微粒子及び黒色顔料を含有する塗料の光学密度が1以上となるようにすることが適当である。

【0019】屈折率が1.5以上である黒色無機微粒子又は非黒色無機微粒子の塗料への添加量は、該塗料を用いて得られる内面反射防止膜の屈折率と該内面反射防止膜を設ける光学部材の屈折率との差が0.1以内となるにうよ調製することが好ましい。内面反射防止膜の屈折率と該内面反射防止膜を設ける光学部材の屈折率との差が、より好ましくは0.05以下である。内面反射防止膜と光学部材屈折率差を小さくすることで、両者の境界面での全反射を極めて少なくすることができるからである。尚、内面反射防止膜の屈折率は、エリブソメーターで測定するのが最適である。

【0020】上記のように、黒色無機微粒子又は非黒色無機微粒子の添加量は用いる光学部材の屈折率と前記内面反射防止膜の屈折率の関係により決定される。但し、内面反射防止用塗料の固形分に対し、その添加量は、10重量%から60重量%の範囲にすることが適当である。添加量が10重量%未満では、塗料に使用するビヒクルの屈折率にもよるが、内面反射防止膜の屈折率を上げることが容易でないからである。一方、添加量が60重量%を超えると、内面反射防止用塗料の流動性が悪く塗布しにくくなり、この塗料を用いて形成した内面反射防止膜の塗膜強度が弱くなる傾向があるからである。

【0021】本発明の内面反射防止用塗料は、前記黒色無機微粒子又は非黒色無機微粒子等以外にビヒクルを含有する。ビヒクルとしては、光学部材の洗浄に用いるイソプロピルアルコールに耐性のある樹脂であれば、特に制限はない。例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、あるいはこれらの樹脂の混合物等一般に知られている塗料用ビヒクルが用いられる。さらに本発明の内面反射防止用塗料は、溶剤を含み、さらに必要により分散助剤等の塗料用の公知の添加剤を含有することもできる。

【0022】本発明では、上記塗料を用いて形成した内面反射防止膜を有する光学部材も提供する。前記内面反射防止膜は粒子径が0.1 $\mu$ m以下であり、かつ屈折率が1.5以上である黒色無機微粒子を含有するか、又は粒子径が0.1 $\mu$ m以下であり、かつ屈折率が1.5以上である非黒色無機微粒子と黒色顔料とを含有し、かつ前記内面反射防止膜の屈折率が、前記光学部材の屈折率と0.1以下の差である。粒子径が0.1 $\mu$ m以下であり、かつ屈折率が1.5以上である黒色無機微粒子、粒子径が0.1 $\mu$ m以下であり、かつ屈折率が1.5以上である非黒色無機微粒子及び黒色顔料については前記と同様である。さらに、本発明の光学部材では、内面反射防止膜の屈折率と光学部材の屈折率との差を0.1以下

とすることにより、内面反射防止膜と光学部材との境界面での全反射を少なくすることができる。内面反射防止膜の屈折率と光学部材の屈折率との差は、より好ましくは0.05以下である。

【0023】上記のように、内面反射防止膜中への黒色無機微粒子又は非黒色無機微粒子の添加量は光学部材の屈折率と前記内面反射防止膜の屈折率の関係により決定される。但し、内面反射防止膜に対して10重量%から60重量%の範囲にすることが適当である。添加量が10重量%未満では、内面反射防止膜の屈折率を上げることが容易でないからである。一方、添加量が60重量%を超えると、内面反射防止膜の塗膜強度が弱くなる傾向があるからである。

【0024】内面反射防止膜は、レンズやプリズム等の光学部材の側面、外周面又はコバ面に設ける。内面反射防止膜の膜厚は、という観点から約10～1000 $\mu$ mの範囲であることが適当である。内面反射防止膜の形成は、内面反射防止用塗料を常法により塗布乾燥して行う。本発明の内面反射防止用塗料を用いて形成された内面反射防止膜は、光学部材との境界面での全反射が少なく、かつ光学部材の洗浄に用いるイソプロピルアルコールにも十分な耐性を有する。

【0025】

【実施例】以下に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例1

(1) ビヒクルの調製

窒素導入管を付した4径セパラブルフラスコにスチレンモノマー20重量部とヒドロキシメタクリレート5重量部、過酸化ラウリル0.15重量部、メチルケトン75重量部を添加し、窒素雰囲気下80℃で8時間重合を行い、ビヒクルのメチルエチルケトン溶液を得た。

【0026】(2) 内面反射防止用塗料の調製

上記ビヒクル溶液100gに、レーザー散乱型粒度測定装置で測定した平均粒子径が0.07 $\mu$ mの酸化アルミニウム微粒子10g、カーボンブラック1gを添加し、サンドミルで分散後、架橋剤としてメラミン化スチレン10gを添加し、内面反射防止用塗料を調製した。得られた内面反射防止用塗料を光学ガラス外周部に塗布後、130℃、1時間加熱硬化して、内面反射防止膜を有する光学部材を得た。また、内面反射防止膜の屈折率は、エリブソメーターで測定した結果、1.62であった。光学濃度は1.6であった。

【0027】実施例2

実施例1の酸化アルミニウム微粒子10gを走査型電子顕微鏡で測定した平均粒子径が0.02 $\mu$ mの酸化ジルコニウム微粒子5gに変える以外は同様にして内面反射防止用塗料を得た。得られた内面反射防止用塗料を光学ガラス外周部に塗布後、130℃、1時間加熱硬化して、内面反射防止膜を有する光学部材を得た。内面反射



防止膜をの屈折率は、エリプソメーターで測定した結果、1.67であった。光学濃度は2.6であった。

#### 【0028】実施例3

実施例1で調製したビヒクル溶液100gに、走査型電子顕微鏡で測定した平均粒子径が0.01 $\mu$ mの炭化硅素微粒子を添加し、サンドミルで分散後、メラミン化スチレン10gを添加し、内面反射防止用塗料を調製した。得られた内面反射防止用塗料を光学ガラス外周部に塗布後、180℃、1時間加熱硬化して、内面反射防止膜を有する光学部材を得た。内面反射防止膜の屈折率は、エリプソメーターで測定した結果、1.70であった。光学濃度は3.0以上であった。

#### 【0029】実施例4

実施例1の酸化アルミニウム微粒子を平均粒子径が25nmのチタンブラック（三菱マテリアル（株）製商品名“10S”）に変える以外は同様にした内面反射防止用塗料を得た。得られた内面反射防止用塗料を光学ガラス外周部に塗布後、130℃、1時間加熱硬化して、内面反射防止膜を有する光学部材を得た。内面反射防止膜の屈折率は、エリプソメーターで測定した結果、1.70であった。光学濃度は3.0以上であった。

#### 【0030】比較例1

実施例1で調製したビヒクル溶液100gに、カーボンブラック2g添加し、サンドミルで分散後、メラミン化スチレン10gを添加し、内面反射防止用塗料を調製した。

#### 【0031】比較例2

実施例1の平均粒子径が0.07 $\mu$ mの酸化アルミニウム微粒子を、平均粒子径が0.45 $\mu$ mの酸化アルミニウム微粒子に変えた以外は同様にして内面反射防止用塗

料を得た。

#### 【0032】比較例3

実施例1で調製したビヒクル溶液100gに、コールター10g添加し、超音波ホモジナイザーで分散後、メラミン化スチレン10gを添加し、内面反射防止用塗料を調製した。

#### 【0033】評価試験1

実施例1で得られた内面反射防止用塗料を硝材FD2（ホーヤ（株）社製、屈折率1.652）の直角三角プリズム40（図3参照）の荒摺りした底面aに塗布した。この直角三角プリズム40に、図3に示すようにプリズム面bから光07を照射し、プリズム面cから透過される透過光09を測定した。内面反射防止用塗料を塗布する前の透過光の強度を100としたときの各内面反射防止用塗料を塗布した透過光の強度を反射率とし、その値を表1に示した。実施例2から実施例4で得られた内面反射防止用塗料と比較例1から3の内面反射防止用塗料についても同様にして反射率を算出して表1に示す。

#### 【0034】評価試験2

直角三角プリズムとして硝材FD4（ホーヤ（株）社製、屈折率1.761）を使用した以外は評価試験1と同様にして得られた反射率を表1に示した。

#### 【0035】評価試験3

上記評価試験1で得た試料について、イソプロピルアルコールの蒸気で30分洗浄後の外観変化を肉眼で観察し、その結果を表1に示した。

#### 【0036】

#### 【表1】

各内面反射防止用塗料塗布プリズムの反射率

塗料	屈折率	反射率		イソプロピルアルコール 蒸気での洗浄後の外観変化
		硝材FD2 (1.652)	硝材FD4 (1.761)	
実施例 1	1.62	9.3	21.5	変化なし
実施例 2	1.67	2.7	13.1	変化なし
実施例 3	1.70	3.4	6.4	変化なし
実施例 4	1.70	2.4	4.2	変化なし
比較例 1	1.53	20.4	36.7	変化なし
比較例 2	1.58	12.6	27.7	変化なし
比較例 3	1.64	6.7	18.8	表面白化、 イソプロピルアルコール 洗浄液が褐色に変化

## 【0037】

【発明の効果】本発明による内面反射防止用塗料を用いて形成した内面反射防止膜を有する光学部材は、内面反射防止膜と光学部材との境界面での全反射が少なく、かつ光学部材の洗浄に用いるイソプロピルアルコールにも充分耐性があり、極めて実用性に優れたものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】光学部材の内面反射防止膜における内面反射の説明図である。

【図2】内面反射防止膜と光学部材との境界面付近での全反射を模式図に示した説明図である。

【図3】評価試験において内面反射防止膜の反射率測定

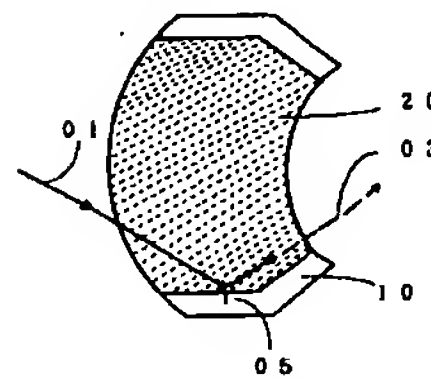
に用いたプリズムの断面図である。

## 【0028】

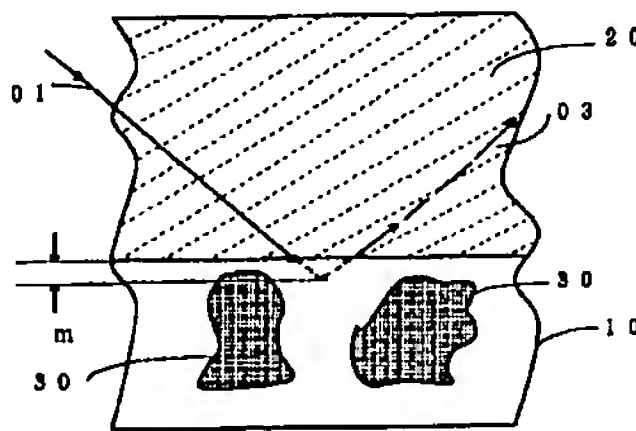
## 【符号の説明】

- 01、07・・・入射光
- 03・・・全反射光
- 05・・・屈折光
- 09・・・透過光
- 10・・・内面反射防止膜
- 20・・・光学部材
- 30・・・粒子径が大きい金属酸化物
- 40・・・直角三角プリズム

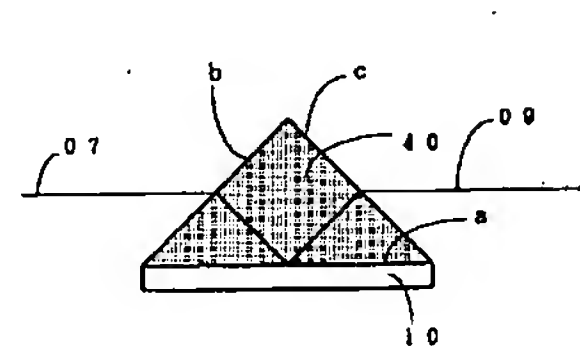
【図1】



【図2】



【図3】



**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 07-082510

(43)Date of publication of application : 28.03.1995

(51)Int.Cl.

C09D 5/00

C09D 7/12

G02B 1/11

(21)Application number : 05-186984

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 30.06.1993

(72)Inventor : MATSUMOTO KENJI  
TAKAWA HIROYUKI  
KATO YASUKO

**(54) COATING MATERIAL FOR PREVENTING OF INTERNAL REFLECTION IN OPTICAL MEMBER AND OPTICAL MEMBER**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a coating material which gives a film on an optical member for the prevention of internal reflection with little total reflection at the interface between them and has sufficient resistance to isopropyl alcohol used for cleaning an optical member and an optical member having a film for the prevention of internal reflection.

**CONSTITUTION:** The coating material contains fine black inorganic partition having a diameter of at most 0.1  $\mu$  m and a refractive index of at least 1.5, or fine nonblack inorganic particle having a diameter of at most 0.1  $\mu$  m and a refractive index of at least 1.5 and a black pigment. The optical member has a film for the prevention of internal reflection which contains the above black or nonblack particles and a black pigment and which has a refractive index different by at most 0.1 from that of the optical member.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1]A paint for internal reflection prevention of an optical member containing black inorganic matter particles whose particle diameter is 0.1 micrometer or less and whose refractive indices are 1.5 or more.

[Claim 2]The paint according to claim 1 whose refractive index of black inorganic matter particles is 1.7 or more.

[Claim 3]The paint according to claim 1 or 2 which a difference with a refractive index of an optical member by which black inorganic matter particles are applied to said paint into a paint made quantity which becomes 0.1 or less contain.

[Claim 4]A paint for internal reflection prevention of an optical member containing un-black inorganic matter particles whose particle diameter is 0.1 micrometer or less and whose refractive indices are 1.5 or more, and a black pigment.

[Claim 5]The paint according to claim 4 whose refractive index of un-black inorganic matter particles is 1.7 or more.

[Claim 6]The paint according to claim 4 or 5 which a difference with a refractive index of an optical member by which un-black inorganic matter particles are applied to this paint into a paint made quantity which becomes 0.1 or less contain.

[Claim 7]A paint of claim 4-6 which made a black pigment contain in a paint so that optical density of this paint may become one or more given in any 1 paragraph.

[Claim 8]It is an optical member which has an internal reflection preventing film, and said internal reflection preventing film is 0.1 micrometer or less in particle diameter, And a refractive index contains black inorganic matter particles which are 1.5 or more, or particle diameter is 0.1 micrometer or less, And an optical member which a refractive index contains un-black inorganic matter particles and a black pigment which are 1.5 or more, and is characterized by refractive indices of said internal reflection preventing film being a refractive index of said optical member, and 0.1 or less difference.

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the optical member which has the internal reflection preventing film formed using the paint for internal reflection prevention of an optical member, and this paint for internal reflection prevention. In more detail, this invention relates to the optical member which has the paint for internal reflection prevention and internal reflection preventing film which are applied to the side which does not penetrate the light of an optical member in order to prevent generating of the flare of optical members, such as a lens and prism, a ghost, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]The incident light to an optical member carries out internal reflection of the optical members generally used for optical instruments, such as a camera and a microscope, such as a lens and prism, according to the optical member side, they generate the flare, a ghost, etc., and are reducing the optical property of an optical instrument. In order to prevent this internal reflection, applying the black paint for internal reflection prevention to the optical member side, and forming an internal reflection preventing film in it is known. Generally the black paint which distributed carbon black to the vehicle is used for this black paint for internal reflection prevention.

[0003]Drawing 1 is an explanatory view about the internal reflection of an optical member. In drawing 1, the incident light 01 to the optical member 20 turns into the total-internal-reflection light 03 and the refracted light 05 in an interface with the internal reflection preventing film 10, and the refracted light 05 is absorbed by the black internal reflection preventing film 10.

[0004]When the refractive index of an optical member is about 1.5, the black paint for internal reflection prevention for which the above carbon black was used can prevent internal reflection effectively. However, if the refractive index of an optical member becomes high or more with 1.7, an internal reflection preventive effect will fall remarkably. This is for the refractive index difference of an internal reflection preventing film and an optical member to become large, and for the total internal reflection in the interface of an internal reflection preventing film and an optical member to increase.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In recent years, the refractive index of a great portion of material used as an optical member is in the range of 1.45 to 1.85. As for 1.85 or more optical members, the refractive index is used in some uses. Many of vehicles used for the paint for internal reflection prevention have a refractive index in the range of 1.45 to 1.60 to it. As a result, in the black paint using the vehicle of such a comparatively low refractive index, internal reflection of the optical member of a high refractive index was not able to be prevented effectively. That is, in the black paint which used carbon black as the prime pigment, the refractive index of carbon black was not able to decrease total-internal-reflection light in the interface of an internal reflection preventing film and an optical member low.

[0006]Then, the paint for internal reflection prevention usable to a high-refractive-index optical member is proposed. For example, to JP,57-8264,A, the paint for internal reflection prevention which mixed metallic oxides, such as a tri-iron tetraoxide, iron sesquioxide, and manganese

dioxide, to the vehicle which consists of styrene-ized melamine resin and an acrylic resin is indicated. Black metallic oxides used here, such as a tri-iron tetraoxide, iron sesquioxide, and manganese dioxide, have a comparatively high refractive index.

[0007]However, total internal reflection in the interface of the internal reflection preventing film and optical member which were formed in JP,57-8264,A only by making the refractive index of a black metallic oxide high like the paint for internal reflection prevention of a statement using this paint was not able to be decreased effectively. This is based on the following reasons. If the total internal reflection in the interface of an internal reflection preventing film and an optical member is examined in detail, total-internal-reflection light and the becoming light will begin (exudation) to leak to the coating material layer for internal reflection prevention once, will return into an optical member again, and will turn into total-internal-reflection light. this -- it begins to leak and the depth of light is about 1 / four waves. It is effective in this \*\* that begins to leak and lessens the refractive index of an internal reflection preventing film and refractive index difference of an optical member in the depth of light lessening total-internal-reflection light.

[0008]However, in an internal reflection preventing film given in JP,57-8264,A, it begins to leak, and to the depth of light, since the particle diameter of a black metallic oxide was too large, total internal reflection in the interface of an internal reflection preventing film and an optical member was not able to be decreased. This state is typically shown in drawing 2. In drawing 2, the metal oxide particle 30 is large to exudation depth m, and the metallic oxide 30 does not exist effectively in the field of exudation depth m. For this reason, in the field of exudation depth m of the interface of an internal reflection preventing film and an optical member, since many vehicles exist, total-internal-reflection light in the interface of an internal reflection preventing film and an optical member cannot be decreased.

[0009]The paint for internal reflection prevention which mixed and paint-ized coal tar to the vehicle which consists of a polymer of the heavy metal salt of unsaturated fatty acid is indicated by the JP,55-34837,B gazette to it. This paint for internal reflection prevention begins to leak, and its refractive index is high in the depth of light, and it is effective in preventing total internal reflection. However, since coal tar was used, the adhesion of an optical member is insufficient, and it dissolved in organic solvents, such as isopropyl alcohol used for washing of an optical member, and there was a problem that the duty as an internal reflection preventing film was unmaintainable.

[0010]Then, the purpose of this invention has little total internal reflection in the interface of an internal reflection preventing film and an optical member, and there is in providing the paint for internal reflection prevention which can form the internal reflection preventing film which has tolerance of enough also in organic solvents, such as isopropyl alcohol used for washing of an optical member.

[0011]Furthermore, this invention has little total internal reflection in the interface of an internal reflection preventing film and an optical member, and there is in providing the optical member which has an internal reflection preventing film which has tolerance of enough also in organic solvents, such as isopropyl alcohol used for washing of an optical member.

[0012]

[Means for Solving the Problem]Particle diameter is 0.1 micrometer or less, and this invention relates to a paint for internal reflection prevention of an optical member, wherein a refractive index contains black inorganic matter particles which are 1.5 or more.

[0013]Furthermore, particle diameter is 0.1 micrometer or less, and this invention relates to a paint for internal reflection prevention of an optical member containing un-black [ a refractive index ] inorganic matter particles which are 1.5 or more, and a black pigment.

[0014]This invention is an optical member which has an internal reflection preventing film, and said internal reflection preventing film is 0.1 micrometer or less in particle diameter, And a refractive index contains black inorganic matter particles which are 1.5 or more, or particle diameter is 0.1 micrometer or less, And it is related with an optical member which a refractive index contains un-black inorganic matter particles and a black pigment which are 1.5 or more, and is characterized by refractive indices of said internal reflection preventing film being a refractive index of said optical member, and 0.1 or less difference.

[0015]A paint of the 1st mode of this invention contains black inorganic matter particles whose particle diameter is 0.1 micrometer or less and whose refractive indices are 1.5 or more. A paint of the 2nd mode of this invention contains un-black inorganic matter particles whose particle diameter is 0.1 micrometer or less and whose refractive indices are 1.5 or more. The reason particle diameter of inorganic particles used by this invention is 0.1 micrometer or less is as follows. Visible light with a wavelength of 400 to 700 nm begins to leak, and the depth of light is about 0.1 to 0.18 micrometer. This invention persons found out that total internal reflection in an interface of an internal reflection preventing film and an optical member could be decreased by using this inorganic particle that begins to leak and has the particle diameter below the depth of light. There is no restriction in particular in a minimum of particle diameter of inorganic particles. However, from a practical viewpoint, a minimum of particle diameter of inorganic particles is about 0.01 micrometer.

[0016]In this invention, a refractive index uses inorganic particles of a high refractive index of 1.9 or more more preferably 1.7 or more 1.5 or more. Since inorganic particles have tolerance of enough in organic solvents, such as isopropyl alcohol, an internal reflection preventing film formed using a paint of this invention has tolerance of enough also in organic solvents, such as isopropyl alcohol used for washing of an optical member.

[0017]As black inorganic matter particles which are 1.5 or more, a refractive index can mention metallic nickel particles (refractive index 3.3), metallic iron particles (refractive index 3.2), carbonization silicon (refractive index 2.65), silicon nitride (refractive index 2.2), and titanium black (around 2.7 refractive indices), for example. Two or more sorts of mixtures of these inorganic particles can also be used. Since especially titanium black has a refractive index as high as around 2.7 and is titanium black's black, his total internal reflection in an interface of an internal reflection preventing film and an optical member decreases extremely, and an outstanding paint for internal reflection prevention is obtained.

[0017]A refractive index as un-black inorganic matter particles which are 1.5 or more, For example, barium sulfate particles (refractive indices 1.62–1.64), barium carbonate particles (refractive indices 1.53–1.67), A calcium carbonate particle (refractive indices 1.51–1.64), aluminium hydroxide particles (refractive indices 1.51–1.56), Clay (refractive index 1.56), pallium yellow ( $\text{BaCrO}_4$ , refractive indices 1.62–1.64), Aluminum oxide particulates (refractive index 1.76), zinc oxide particulate (refractive index 2.0) titanium oxide particles (refractive indices 2.5–2.9), Zinc sulfide particles (refractive index 2.37), lead titanate particles (refractive index 2.7), Zirconium oxide particles (refractive index 2.4), red ocher particles (refractive indices 2.78–3.01), Cadmium sulfide particles (refractive indices 2.35–2.48), titan yellow (refractive indices 2.6–2.9), strontium yellow ( $\text{SrCrO}_4$ , refractive index 1.9), chrome oxide (refractive index 2.5), cobalt blue ( $\text{CoO-nAl}_2\text{O}_3$ , refractive index 1.7), cobalt purple  $[\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2]$ , the refractive indices 1.67–1.79] Manganese purple  $[(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ , the refractive indices 1.67–1.72] An inorganic pigment of \*\* can be mentioned. Two or more sorts of mixtures of these inorganic particles can also be used.

[0018]Carbon black, acetylene black, graphite, etc. can be illustrated as a black pigment made to coexist with un-black inorganic matter particles. A with an aforementioned refractive index [ of 1.5 or more ] black inorganic matter particle can also be used as a black pigment. The black degree of a paint for internal reflection prevention can change with uses, therefore can also change an addition of a black pigment by a use. However, it is appropriate to make it optical density of a paint which generally contains un-black inorganic matter particles and a black pigment become one or more.

[0019]a difference of a refractive index of an internal reflection preventing film obtained using this paint and a refractive index of an optical member which provides this internal reflection preventing film should obtain an addition to a paint of black inorganic matter particles whose refractive indices are 1.5 or more, or un-black inorganic matter particles to become less than 0.1 -- preparing is preferred. A difference of a refractive index of an internal reflection preventing film and a refractive index of an optical member which provides this internal reflection preventing film is 0.05 or less more preferably. It is because total internal reflection in both interface can be extremely lessened by making small an internal reflection preventing film and



optical member refractive index difference. As for a refractive index of an internal reflection preventing film, measuring by an ellipsometer is optimal.

[0020]As mentioned above, an addition of black inorganic matter particles or un-black inorganic matter particles is determined by relation between a refractive index of an optical member to be used, and a refractive index of said internal reflection preventing film. However, it is appropriate to make the addition into 10 to 60% of the weight of a range to solid content of a paint for internal reflection prevention. Although an addition is based also on a refractive index of PIHIKURU used for a paint at less than 10 % of the weight, it is because it is not easy to raise a refractive index of an internal reflection preventing film. It is because there is a tendency for film strength of an internal reflection preventing film which the mobility of a paint for internal reflection prevention becomes difficult to apply bad, and formed using this paint to become weak, on the other hand when an addition exceeds 60 % of the weight.

[0021]A paint for internal reflection prevention of this invention contains a vehicle in addition to said black inorganic matter particle or un-black inorganic matter particles. If it is resin which has tolerance in isopropyl alcohol used for washing of an optical member as a vehicle, there will be no restriction in particular. For example, vehicles for paints generally known, such as a mixture of an acrylic resin, an epoxy resin, melamine resin, polyester resin, polyamide resin, polyimide resin, or these resin, are used. Furthermore, the paint for internal reflection prevention of this invention can also contain a publicly known additive agent for [ , such as a distributed auxiliary agent, ] paints as occasion demands including a solvent further.

[0022]In this invention, an optical member which has the internal reflection preventing film formed using the above-mentioned paint is also provided. . [ whether said internal reflection preventing film contains black inorganic matter particles whose particle diameter is 0.1 micrometer or less and whose refractive indices are 1.5 or more, and ] Or particle diameter is 0.1 micrometer or less, and a refractive index contains un-black inorganic matter particles and a black pigment which are 1.5 or more, and refractive indices of said internal reflection preventing film are a refractive index of said optical member, and 0.1 or less difference. About un-black inorganic matter particles and a black pigment whose particle diameter is 0.1 micrometer or less and, whose black inorganic matter particles and particle diameter whose refractive index is 1.5 or more are 0.1 micrometer or less and and whose refractive index is 1.5 or more, it is the same as that of the above. In an optical member of this invention, total internal reflection in an interface of an internal reflection preventing film and an optical member can be lessened by making a difference of a refractive index of an internal reflection preventing film, and a refractive index of an optical member or less into 0.1. A difference of a refractive index of an internal reflection preventing film and a refractive index of an optical member is 0.05 or less more preferably.

[0023]As mentioned above, an addition of black inorganic matter particles to inside of an internal reflection preventing film or un-black inorganic matter particles is determined by relation between a refractive index of an optical member, and a refractive index of said internal reflection preventing film. However, it is appropriate to use 10 to 60% of the weight of a range to an internal reflection preventing film. It is because it is not easy for an addition to cover the expenses [ % of the weight / less than 10 ] of a refractive index of an internal reflection preventing film. It is because there is a tendency for film strength of an internal reflection preventing film to become weak, on the other hand when an addition exceeds 60 % of the weight.

[0024]An internal reflection preventing film is provided in the side, a peripheral face, or the Coda side of optical members, such as a lens and prism. It is suitable that it is the range of about 10-1000 micrometers from a viewpoint of thickness of an internal reflection preventing film. Formation of an internal reflection preventing film is performed by carrying out spreading desiccation of the paint for internal reflection prevention with a conventional method. An internal reflection preventing film formed using a paint for internal reflection prevention of this invention has tolerance also for isopropyl alcohol used for washing of an optical member with it which has little total internal reflection in an interface with an optical member. [ sufficient ]

[0025]

[Example]Below, an example explains this invention still in detail.

The preparation nitrogen introducing pipe of Example 1 (1) vehicle to the attached diameter

separable flask of four Styrene monomer 20 weight section and hydroxy methacrylate 5 weight section, Hyperoxidation lauryl 0.15 weight section and methyl ketone 75 weight section were added, the polymerization was performed at 80 °C under a nitrogen atmosphere for 8 hours, and the methyl-ethyl-ketone solution of the vehicle was obtained.

[0026](2) The aluminum oxide particulates 10g whose mean particle diameter measured with a laser dispersion type particle-size-analysis device in the preparation above-mentioned vehicle solution 100g of the paint for internal reflection prevention is 0.07 micrometer, 1 g of carbon black was added, 10 g of melamine-ized styrene was added as a cross linking agent after distribution by the sand mill, and the paint for internal reflection prevention was prepared. After applying the obtained paint for internal reflection prevention to an optical glass peripheral part, heat cure was carried out for 1 hour, and 130 °C of optical members which have an internal reflection preventing film were obtained. The refractive index of the internal reflection preventing film was 1.62 as a result of measuring by an ellipsometer. Optical density was 1.6.

[0027]The paint for internal reflection prevention was similarly obtained except changing the aluminum oxide particulates 10g of example 2 Example 1 into the zirconium oxide particles 5g whose mean particle diameter measured with the scanning electron microscope is 0.02 micrometer. After applying the obtained paint for internal reflection prevention to an optical glass peripheral part, heat cure was carried out for 1 hour, and 130 °C of optical members which have an internal reflection preventing film were obtained. The refractive index of internal reflection \*\*\*\*\* was 1.67 as a result of measuring by an ellipsometer. Optical density was 2.6.

[0028]In the vehicle solution 100g prepared in example 3 Example 1, the silicon carbide particles whose mean particle diameter measured with the scanning electron microscope is 0.01 micrometer were added, 10 g of melamine-ized styrene was added after distribution by the sand mill in it, and the paint for internal reflection prevention was prepared in it. After applying the obtained paint for internal reflection prevention to an optical glass peripheral part, heat cure was carried out for 1 hour, and 180 °C of optical members which have an internal reflection preventing film were obtained. The refractive index of the internal reflection preventing film was 1.70 as a result of measuring by an ellipsometer. Optical density was 3.0 or more.

[0029]The paint for internal reflection prevention made the same was obtained except changing the aluminum oxide particulates of example 4 Example 1 into the titanium black (trade name by MITSUBISHI MATERIALS CORP. "10S") whose mean particle diameter is 25 nm. After applying the obtained paint for internal reflection prevention to an optical glass peripheral part, heat cure was carried out for 1 hour, and 130 °C of optical members which have an internal reflection preventing film were obtained. The refractive index of the internal reflection preventing film was 1.70 as a result of measuring by an ellipsometer. Optical density was 3.0 or more.

[0030]2g of carbon black added in the vehicle solution 100g prepared in comparative example 1 Example 1, 10 g of melamine-ized styrene was added after distribution by the sand mill in it, and the paint for internal reflection prevention was prepared in it.

[0031]The paint for internal reflection prevention was similarly obtained except having changed the aluminum oxide particulates whose mean particle diameter of comparative example 2 Example 1 is 0.07 micrometer into the aluminum oxide particulates whose mean particle diameter is 0.45 micrometer.

[0032]In the vehicle solution 100g prepared in comparative example 3 Example 1, coal tar 10g addition of was done, 10 g of melamine-ized styrene was added after distribution by the ultrasonic HOMOJINA scissor, and the paint for internal reflection prevention was prepared in it.

[0033]The paint for internal reflection prevention obtained in evaluation test 1 Example 1 was applied to the bottom a which the right-angled triangular prism 40 (refer to drawing 3) of °C material FD2 (the Hoya [ Corp. ] Corp. make, refractive index 1.652) \*\*\*\*\* (ed). This right-angled triangular prism 40 was irradiated with the light 07 from prism plane b, as shown in drawing 3, and the transmitted light 09 penetrated from prism plane c was measured. Intensity of the transmitted light which applied each paint for internal reflection prevention when intensity of the transmitted light before applying the paint for internal reflection prevention was set to 100 was made into reflectance, and the value was shown in Table 1. Reflectance is similarly



computed about the paint for internal reflection prevention and the paint for internal reflection prevention of the comparative examples 1-3 which were obtained from Example 2 in Example 4, and it is shown in Table 1.

[0034]The reflectance produced by making it be the same as that of the evaluation test 1 was shown in Table 1 except having used \*\* material FD4 (the Hoya [ Corp. ] Corp. make, refractive index 1.761) as an evaluation test 2 right-angled triangular prism.

[0035]About the sample obtained by the evaluation test 3 above-mentioned evaluation test 1, the appearance change after 30-minute washing was observed with the steam of isopropyl alcohol with the naked eye, and the result was shown in Table 1.

[0036]

[Table 1]

各内面反射防止用塗料塗布プリズムの反射率

塗料	反射率		イソプロピルアルコール	
	屈折率	硝材FD2	硝材FD4	蒸気での洗浄後の外観変化
		(1.652)	(1.761)	
実施例 1	1.62	9.9	21.5	変化なし
実施例 2	1.67	2.7	13.1	変化なし
実施例 3	1.70	3.4	6.4	変化なし
実施例 4	1.70	2.4	4.2	変化なし
比較例 1	1.53	20.4	36.7	変化なし
比較例 2	1.58	12.6	27.7	変化なし
比較例 3	1.64	6.7	18.8	表面白化、 イソプロピルアルコール 洗浄液が褐色に変化

[0037]

[Effect of the Invention]The optical member which has the internal reflection preventing film formed using the paint for internal reflection prevention by this invention has little total internal reflection in the interface of an internal reflection preventing film and an optical member, and there is tolerance of enough also in the isopropyl alcohol used for washing of an optical member, and it is extremely excellent in practicality. .

[Translation done.]